

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2001344738
Publication date: 2001-12-14
Inventor: JINBO NOBORU
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: (IPC1-7): G11B5/738; C09D5/23; C09D201/00
- european:
Application number: JP20000156662 20000526
Priority number(s): JP20000156662 20000526

Report a data error here

Abstract of JP2001344738

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium suitable as a magnetic tape which is excellent in electromagnetic conversion characteristics and traveling durability, highly reliable when data are recorded and read out, excellent in preservation characteristics under moist and hot environments and can be advantageously used particularly for recording digital data even when the surface roughness of a magnetic layer is made so small as to be 1.0-3.0 nm for increasing short-wavelength output and the whole medium and a back layer are made comparatively thin. **SOLUTION:** This magnetic recording medium has a nonmagnetic layer and the ferromagnetic powder-containing magnetic layer formed on a support in this order. The nonmagnetic layer contains carbon black treated with a compound having an amino group at the end.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-344738

(P 2 0 0 1 - 3 4 4 7 3 8 A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G11B 5/738		G11B 5/738	4J038
C09D 5/23		C09D 5/23	5D006
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全18頁)

(21) 出願番号	特願2000-156662 (P 2000-156662)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成12年 5 月26日 (2000. 5. 26)	(72) 発明者	神保 昇 神奈川県小田原市扇町 2 丁目12番 1 号 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 短波長出力を向上させるために磁性層の表面粗さを 1. 0 ~ 3. 0 nm と小さくし、全体の厚み、バック層の厚みも比較的薄く形成した場合であっても、電磁変換特性や走行耐久性に優れ、データの記録及び読み出しに対する信頼性が高く、しかも湿熱保存特性に優れており、特にデジタルデータ記録用として有利に用いることができる磁気テープとして好適な磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、非磁性層と強磁性粉末を含む磁性層がこの順序で設けられている磁気記録媒体において、非磁性層がアミノ基を末端に有する化合物で処理されたカーボンブラックを含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、非磁性層と強磁性粉末を含む磁性層がこの順序で設けられている磁気記録媒体において、

非磁性層がアミノ基を末端に有する化合物で処理されたカーボンブラックを含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し短波長領域における出力、C/N、ドロップアウト特性が優れた磁気記録媒体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。

【 0 0 0 3 】近年、ミニコンピュータ、パーソナルコンピュータなどのオフィスコンピュータの普及に伴って、外部記憶媒体として、コンピュータ情報を保存するための磁気テープ（所謂、バックアップテープ）の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気記録媒体の実用化に際しては、特にコンピュータの小型化、情報処理能力の増大および搭載されるハードディスクの大容量化と相まって、記録容量の向上が強く要求される。また磁気記録媒体が可換媒体であること、磁気記録媒体の使用環境の広がりによる幅広い環境条件下（特に、変動の激しい温湿度条件下など）での使用、データ保存に対する信頼性、更に高速での繰り返し使用による多数回走行におけるデータの安定した記録、読み出し等の性能に対する信頼性なども従来にまして要求される。

【 0 0 0 4 】一般に、磁気記録媒体は、合成樹脂などの可撓性材料の支持体上に、磁性層が設けられた構成である。そして上記のような大きい記録容量（体積記録容量）を達成するためには、磁性粉末の粉体サイズを小さくする、その分散性を向上させる、あるいは磁性層を更に薄膜化するなどの磁性層自体の面記録密度を高めると共に、磁気記録媒体の全厚を薄くすることが有効な方法であるとされている。また良好な感度（特に高周波領域での出力）を維持させるためには磁性層は平滑、通常、

中心面平均表面粗さで 1. 0 ~ 3. 0 nm であることが好ましいが、この平滑化を達成するために支持体と磁性層の間に下地層を設けたり、巻き乱れ、走行性の低下を防止するために、上記支持体の磁性層とは反対の面に通常バック層が設けられることが多い。そして特に全厚を薄くした場合には、磁気テープの自己支持性と強度も低下するため、バック層の付設は、繰り返し使用に対する良好な走行耐久性を維持させるためにも必要になる。但し、上記のように磁気テープの薄手化に伴って下地層、バック層の厚さも比較的薄く設けられることが必要になる。

【 0 0 0 5 】磁気記録媒体の全厚、そしてバック層の厚さを比較的薄くした磁気記録媒体は、例えば、特開平 6 - 2 1 5 3 5 0 号公報に開示されている。そしてこの公報に記載されている磁気テープの具体的な例としては、磁気テープの全厚を 1 0 μ m、バック層の層厚を 0. 5 μ m にした態様のもの、あるいはまた全厚を 9. 5 μ m、バック層の層厚を 0. 5 μ m にした態様のものが挙げられている。これらの態様におけるバック層には、帯電防止と安定した走行性付与のために、前者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックが単独で使用されており、また後者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックと比較的粗粒子状のカーボンブラックの二種類のカーボンブラックが使用されている。

【 0 0 0 6 】一方、バック層の高い表面平滑性、ガイドピンに対する摩擦係数の低減化、そして良好な走行安定性を得る目的で、バック層中に、微粒子状カーボンブラックと、粗粒子状のカーボンブラックと、微粒子状炭酸カルシウムを含有した磁気テープが提案されている（特開平 2 - 7 2 2 3 号公報）。また上記バック層には、更に無機質粉末（例えば、 α -酸化鉄など）が添加されることがあると記載されている。

【 0 0 0 7 】本発明者らは、磁気テープの全厚が 1 0 μ m 以下と薄く、かつバック層の層厚も 0. 2 ~ 0. 8 μ m と非常に薄く抑えた磁気記録媒体のデジタルデータ用の外部記録媒体としての利用について検討した。その結果、前記特開平 6 - 2 1 5 3 5 0 号公報に記載の磁気テープでは、充分満足できる性能は得られないことが判明した。すなわち、磁気記録媒体の薄型化に伴って媒体自体の強度が不足するためか、特に湿度及び温度が高いか又は低いときに磁性層の摩擦係数が増大し、ドロップアウトが増加し、また出力も低下する傾向にあるという問題が生じた。これは、走行を繰り返すうちにカーボンブラックが磁性層から脱落し易くなることが関与しているものと考えられる。

【 0 0 0 8 】そこで、フッ素ガスを用いたカーボンブラック表面の処理法が考案されている（化学、4 6 巻、9 号、1 9 9 1）。この方法では粒子表面がフッ素ガスによって炭素粒子表面がイオン化することにより、分散性に優れた炭素が得られることが挙げられている。しかし

ながら、炭素粒子表面のイオン化は、粉体状態での保存中の性能安定性に問題があり、分散系中のpHや温度変化に対して不安定であるという欠点を有し、上記表面改質したカーボンブラックを用いて磁性塗料化、磁気記録媒体としても、まだ不十分であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短波長出力を向上させるために磁性層の表面粗さを1.0～3.0nmと小さくし、全体の厚み、バック層の厚みも比較的薄く形成した場合であっても、電磁変換特性や走行耐久性に優れ、データの記録及び読み出しに対する信頼性が高く、しかも湿熱保存特性に優れており、特にデジタルデータ記録用として有利に用いることができる磁気テープとして好適な磁気記録媒体を提供することにある。

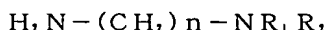
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の磁気記録媒体が提供されて、上記目的が達成される。

1. 支持体上に、非磁性層と強磁性粉末を含む磁性層がこの順序で設けられている磁気記録媒体において、非磁性層がアミノ基を末端に有する化合物で処理されたカーボンブラックを含有することを特徴とする磁気記録媒体。

2. アミノ基を末端に有する化合物が、下記一般式

(1) で示されるアミン群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記1に記載の磁気記録媒体。
一般式(1)



上記式中； R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～18の置換基を有してもよい直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキル基である。但し、 R_1 、 R_2 は、一体となって置換基を有してもよい複素環基を形成してもよい。 n は、1～18の整数を表す。

3. カーボンブラックの平均粒子径が5～20nmの範囲にあることを特徴とする上記1または2に記載の磁気記録媒体。

4. 非磁性層は、平均粉体サイズが10～300nmの金属酸化物を含有し、その含有量が、上記カーボンブラックとの質量割合（金属酸化物／カーボンブラック）で、95/5～60/40であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の磁気記録媒体。

5. 非磁性層が、上記金属酸化物と上記カーボンブラックとを別々に分散後、これらを含む塗料を調製し、非磁性支持体に塗布して形成された層であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の磁気記録媒体。

6. 磁性層の厚みが0.01～0.5μmであり、表面粗さが3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで、1.0～3.0nmであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の磁気記録媒体。

7. 磁性層の抗磁力が 1.35×10^5 A/m (1700 Oe) 以上であり、磁性層の飽和磁束密度と磁性層厚みの積が5～300 (mT・μm) であることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の磁気記録媒体。

8. 非磁性層に含有されるカーボンブラックが、平均粒子径が5～15nm、比表面積が200～800m²/g、DBP吸油量が50～120ml/100g、揮発分が5～15重量%であり、そしてアミノ基を末端に有する化合物で分散処理されていることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【0011】本願明細書において、平均粒子径とは一次粒子の円相当径の平均を意味する。一次粒子とは、凝集のない独立した1個の粉体であって、粉体形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合を意味し、円相当径とは、円投影法で求められるものを言う。カーボンブラックの平均粒子径についても上記と同様である。

【0012】本願明細書において、上記カーボンブラックや強磁性粉末のように種々の粉体のサイズ（以下、「粉体サイズ」と言う）は、高分解能透過型電子顕微鏡写真より求められる。即ち、粉体サイズは、①粉体の形状が針状、紡錘状、柱状（ただし、高さが底面の最大長径より大きい）等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、②粉体の形状が板状乃至柱状（ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい）場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、③粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。

【0013】また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、約500個の粉体について上記の如く測定を実施して求めたものである。また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の（長軸長／短軸長）の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で①の場合は、粉体を構成する短軸の長さを、同じく②の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、③の場合は、長軸と短軸の区別がないから、（長軸長／短軸長）は便宜上、1とみなす。

【0014】そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義①の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義②の場合は平均粉体サイズを平均板径と言い、（最大長径／厚さ乃至高さ）の算術平均を平均板状比という。同定義③の場合は平均粉体サイズを平均粒子径という。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明も磁気記録媒体について詳細に説明する。本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、非磁性層と強磁性粉末を含む磁性層がこの順序で設けられている。そして、非磁性層がアミノ基を末

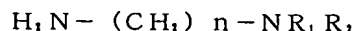
端に有する化合物で処理されたカーボンブラックを含有している。以下、本発明の磁気記録媒体を構成する層、層に含有される成分等について説明する。

【0016】〔非磁性層に含有されるカーボンブラック〕非磁性層に含有されるカーボンブラックは、平均粒子径が好ましくは5~20nm、より好ましくは5~18nmである。特に種類や製造履歴に制約されることはなく、市販のオイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、チャンネルブラックなど各種のものを用いることができる。また、通常行われているオゾン処理、10 プラズマ処理、液相酸化処理されたカーボンブラックを用いてもよい。微粒子のカーボンブラックの分散は非常に困難であるが、末端にアミノ基を有する化合物を分散剤として用い、前記カーボンブラックを処理すれば、平均粒子径が5~20nmの超微粒子カーボンブラックであっても、分散性を向上できる。しかしながら、平均粒子径が5nm未満であるか、20nmを越えると非磁性層表面、ひいては磁性層表面の平滑性の改善効果は小さくなる傾向にある。

【0017】また、一般にカーボンブラックは、生成過程で粒子表面にカルボキシル基(—COOH)、フェノール性水酸基(—OH)、キノン基といった官能基が生成する。官能基の定量方法の一つに揮発分がある。これらカーボンブラックの官能基や極性基含有原子団の定量方法の一つに揮発分がある。本発明に用いるカーボンブラックとしては、揮発分が、好ましくは5~15重量%、さらに好ましくは6~13重量%である。揮発分が5重量%以上であると、分散剤の吸着あるいは反応点が多く、十分な分散効果を得ることができる。一方、揮発分が15重量%より多いカーボンブラックを用いても特に問題はないが、分散効果に顕著な向上は認められない。また各官能基や極性基含有原子団の比率については特に制限はないが、カルボキシル基の割合が多い方が好ましい。非磁性層に用いられる特に好ましいカーボンブラックは、平均粒子径が5~15nm、比表面積が200~800m²/g、DBP吸油量が50~120cc/100g、揮発分が5~15質量%のカーボンブラックである。

【0018】カーボンブラックの処理に用いられる分散剤である末端にアミノ基を有する化合物として、下記一般式(1)で表される化合物を好ましく挙げることができる。

一般式(1)



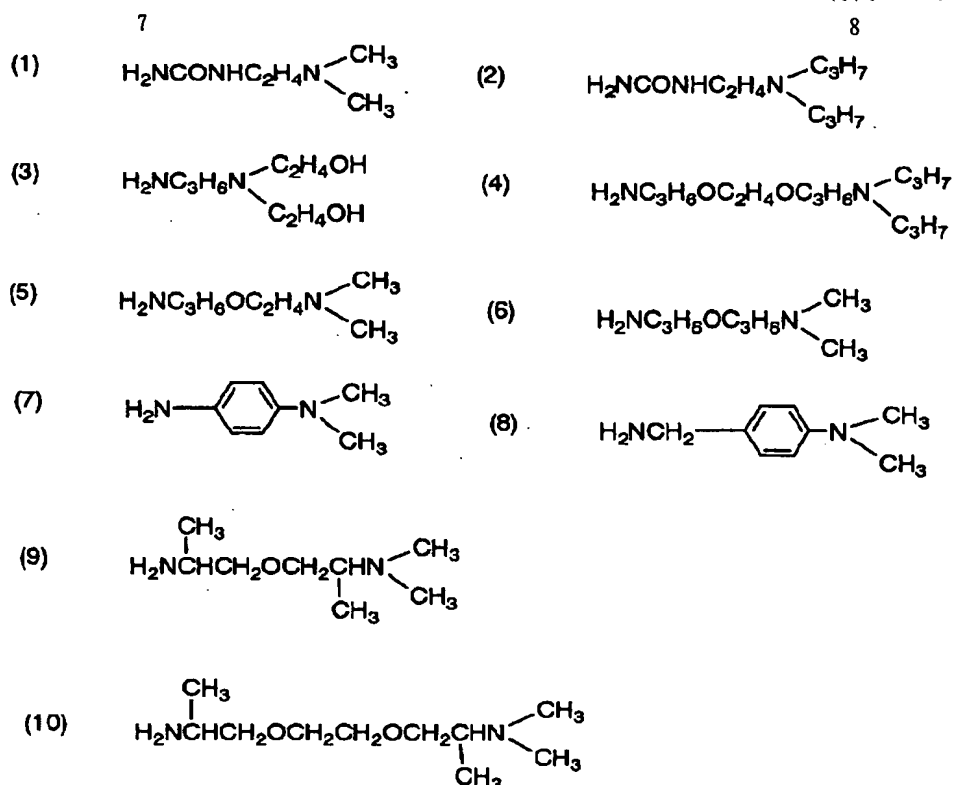
上記一般式(1)で表される化合物は、1級アミノ基を有するアミノ化合物であり、これらアミノ基はカーボン

ブラックの表面官能基のうち酸性を示すカルボキシル基およびフェノール性水酸基に対して酸-塩基相互作用により吸着する。さらに、1級アミノ基は、酸-塩基相互作用以外にキノン骨格のカルボニル基とシッフ塩基(>C=N-)を形成する。このような作用によって、一般式(1)で表される化合物を用いると高い分散効果が得られる。

【0019】一般式(1)中のR₁、R₂は、それぞれ独立に、炭素数1~18の置換基を有してもよい直鎖状ないし分岐鎖状のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、及びステアリル基等が挙げられる。また、上記一般式(1)において、R₁、R₂は、一体となって置換基を有してもよい複素環基、好ましくは5員環又は6員環の複素環基を形成してもよい。該複素環基を構成するヘテロ原子としては、R₁、R₂が結合した窒素原子以外に他の窒素原子、酸素原子等を含むことができる。複素環基の例として、例えばピロリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基が挙げられる。これらアルキル基及び複素環基は、炭素原子数1~4のアルキル基(例えばメチル基またはエチル基)、炭素原子数1~4のアルコキシ基(例えばメトキシ基)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基から成る群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。また、一般式(1)において、—(CH₂)_n—で表される基は、nが1~4であることが好ましい。さらに、R₁、R₂は、炭素数1~4のアルキル基であるのが特に好ましい。一般式(1)に表される化合物の具体例としては、例えばN,N-ジメチルアミノエチルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジメチルアミノブチルアミン、N,N-ジエチルアミノエチルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノブチルアミン、N,N-ジプロピルアミノブチルアミン、N,N-ジイソプロピルアミノプロピルアミン、N,N-ジブチルアミノエチルアミン、N,N-ジブチルアミノプロピルアミン、N,N-ジブチルアミノブチルアミン、N,N-ジイソブチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノヘキシルアミン、N,N-メチル-ラウリルアミノプロピルアミン、N,N-ジオクチルアミノエチルアミン、N,N-ジステアリルアミノブチルアミン、及び下記のNo. 1~10に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0020】

【化1】



【0021】これらの化合物の中でも、分散性に優れている点で、N、N-ジメチルアミノエチルアミン、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、N、N-ジメチルアミノブチルアミン、N、N-ジエチルアミノエチルアミン、N、N-ジエチルアミノプロピルアミン、N、N-ジエチルアミノブチルアミン、N、N-ジプロピルアミノブチルアミン、N、N-ジイソプロピルアミノプロピルアミン、N、N-ジブチルアミノエチルアミン、N、N-ジブチルアミノプロピルアミン、N、N-ジブチルアミノブチルアミン、N、N-ジイソブチルアミノプロピルアミンを特に好ましく用いることができる。

【0022】分散剤である末端にアミノ基を有する化合物の添加量は、カーボンブラック100質量部に対し、通常、0.1~100質量部、好ましくは1~100質量部であることが好ましい。分散剤の添加量が0.01ミリモルより少ないと、カーボンブラックの分散効果が小さく好ましくない。また分散剤の添加量が10ミリモル/gより多くても、分散効果の顕著な向上が認められない。カーボンブラックを分散処理する工程において用いる溶媒としては、分散剤を溶解するものであれば特に制限はなく、水、有機溶媒およびそれらの混合液が用いられる。カーボンブラックの分散剤によりの処理は、通常、非磁性層を形成するための塗布液を調製するときに行われるが、事前に上記分散剤により処理したものを塗布液調製に用いることもできる。処理法については、本発明の磁気記録媒体を製造する方法の説明と共に後述べる。

【0023】〔磁性層〕磁性層は、単層であっても2層

以上から構成してもよく、後者の場合、それら層相互の位置関係は目的により隣接して設けても間に磁性層以外の層を介在させて設けてもよく、公知の層構成が採用できる。なお、本発明において、磁性層の厚みとは、複層の場合は最上層の磁性層の乾燥厚みを言う。以下、磁性層を上層あるいは上層磁性層、非磁性層を下地層と称することもある。

【0024】磁性層を複層で構成する例としては、強磁性酸化鉄、強磁性コバルト変性酸化鉄、 CrO_2 粉末、六方晶系フェライト粉末及び各種強磁性金属粉末等から選択した強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を組み合わせたものが挙げられる。なお、この場合、同種の強磁性粉末であっても元素組成、粉体サイズ等の異なる強磁性粉末を含む磁性層を組み合わせることもできる。

【0025】磁性層の抗磁力は、磁気記録媒体の高出力を確保する観点から、好ましくは $1.35 \times 10^4 \text{ A/m}$ (1700 Oe)以上であり、より好ましくは $1.43 \times 10^4 \text{ A/m} \sim 2.79 \times 10^5 \text{ A/m}$ ($1800 \sim 3500 \text{ Oe}$)である。また、磁性層の飽和磁束密度と磁性層厚みの積は、オーバーライト、ノイズの点から、好ましくは $5 \sim 300 (\text{mT} \cdot \mu\text{m})$ 、より好ましくは $10 \sim 270 (\text{mT} \cdot \mu\text{m})$ の範囲である。

【0026】本発明の磁気記録媒体は、下地層と磁性層を支持体上に設けたものであるが、下地層を塗布後、下地層が湿潤状態の内に上層を同時、又は逐次に塗布するウェット・オン・ウェット法(W/W)でも、下地層が乾燥した後に上層磁性層を設けるウェット・オン・ドライ法(W/D)でも作成できる。生産得率の点から同時、又

は逐次湿潤塗布が好ましい。本発明では同時、又は逐次湿潤塗布(W/W)では上層/下地層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも上層磁性層の表面粗さを良好できる。

【0027】(強磁性粉末)磁性層に使用する強磁性粉末としては、強磁性金属粉末または六方晶系フェライト粉末が好ましい。強磁性金属粉末としては、 α -Feを主成分とする強磁性金属粉末が好ましい。強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、Ca、Mg、Ti、Cr、Cu、Y、Sn、Sb、Ba、W、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Ca、Mg、Y、Ba、La、Nd、Sm、Co、Niの少なくとも1つを α -Fe以外に含むことが好ましい。CoはFeと合金を作ると飽和磁化が増加し、かつ減磁が改良されるので特に好ましい。Coの含有量はFeに対して1原子%~40原子%が好ましく、さらに好ましくは15原子%~35原子%、より好ましくは20原子%~35原子%である。Y等の希土類元素の含有量は1.5原子%~12原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%~10原子%、より好ましくは4原子%~9原子%である。Alは1.5原子%~12原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%~10原子%、より好ましくは4原子%~9原子%である。Yを含む希土類やAlは焼結防止剤として機能しており、組合わせて使用することでより高い焼結防止効果が得られる。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などの各公報に記載されている。

【0028】強磁性金属粉末には、少量の水酸化物または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元す

る方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理する。含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

【0029】磁性層の強磁性粉末をBET法による比表面積(S_{BET})で表せば、通常、 $40\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $45\sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上では平滑な表面が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは通常、 $80\sim 180\text{ \AA}$ であり、好ましくは $100\sim 170\text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $110\sim 165\text{ \AA}$ である。強磁性粉末の平均長軸長は、通常、 $0.02\text{ }\mu\text{m}\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 0.12\text{ }\mu\text{m}$ である。強磁性粉末の平均針状比(長軸長/短軸長)の平均は $3\sim 15$ が好ましく、さらには $3\sim 10$ が好ましい。磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s は通常、 $90\sim 170\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ であり、好ましくは $100\sim 160\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 、さらに好ましくは $110\sim 160\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ である。強磁性金属粉末の抗磁力は $1700\text{ エルステッド}\sim 3500\text{ エルステッド}$ ($1.35\times 10^5\text{ A}/\text{m}\sim 2.79\times 10^5\text{ A}/\text{m}$)が好ましく、さらに好ましくは $1800\text{ エルステッド}\sim 3000\text{ エルステッド}$ ($1.43\times 10^5\text{ A}/\text{m}\sim 2.39\times 10^5\text{ A}/\text{m}$)である。

【0030】強磁性金属粉末の含水率は $0.1\sim 2$ 質量%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $6\sim 12$ であるが、好ましくは $7\sim 11$ である。強磁性金属粉末のSA(ステアリン酸)吸着量(表面の塩基性点の尺度)は $1\sim 15\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2\sim 10\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3\sim 8\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い強磁性金属粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、 NH_4 、 SO_4 、Cl、 NO_3 、 NO_2 などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましい。各イオンの総和が 300 ppm 以下程度であれば、特性には影響しない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は 20 容量%以下、さらに好ましくは 5 容量%以下である。また形状については先に示した粉体サイズ、磁気特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性粉末自体のSFD(switching-field distribution)は小さい方が好ましく、強磁性粉末のHc分布を小さくする必要がある。テープのSFDが小さい

と、磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、粒子間の焼結を防止するなどの方法がある。

【0031】（六方晶フェライト粉末）六方晶フェライトとしては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトおよびこれらの各種の各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、さらに一部スピネル相を含有した複合マグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Nb、Sn、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、W、Re、Au、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sn-Zn-Co、Sn-Co-Ti、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。粉体サイズは、六角板径で好ましくは平均板径が10～55nm、さらに好ましくは10～45nmであり、特に好ましくは10～40nmである。

【0032】特にトラック密度を上げるため磁気抵抗ヘッド（MRヘッド）で再生する場合、低ノイズにする必要があり、平均板径は45nm以下が好ましいが、10nmより小さいと熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。55nmより大きいとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比（板径／板厚）は1～15が望ましい。好ましくは1～7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粉体サイズ範囲のBET法による比表面積は30～200 m^2/g を示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は狭いほど好ましい。数値化は困難であるが、粒子TEM（透過型電子顕微鏡）写真より約500個を無作為に測定することで比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと σ ／平均粉体サイズ＝0.1～1.5である。粉体サイズ分布をシャープにするには、粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粉体を選別的に溶解する方法等も知られている。ガラス化結晶法では、熱処理を複数回行い、核生成と成長を分離することでより

均一な粉体を得ている。

【0033】磁性粉で測定された抗磁力Hcは、500～5000エルステッド（ $0.4 \times 10^5 \text{ A/m} \sim 4 \times 10^5 \text{ A/m}$ ）程度まで作成できる。高Hcの方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。Hcは粉体サイズ（板径・板厚）、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 σ_s は30～70 $\text{A} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ である。 σ_s は、微粒子になるほど小さくなる傾向がある。製法では結晶化温度、または熱処理温度時間を小さくする方法、添加する化合物を増量する、表面処理量を多くする方法等がある。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理剤は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1～10質量％である。磁性体のpHも分散に重要である。通常4～12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6～11程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.1～2.0質量％が選ばれる。

【0034】六方晶フェライトの製法としては、①炭酸バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後熔融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粒子を得るガラス化結晶法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱後、洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粒子を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100℃以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粒子を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0035】（磁性層のカーボンブラック）磁性層は、所望によりカーボンブラックを含むことができる。使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5～500 m^2/g 、DBP吸油量は10～400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、平均粒子径は5nm～300nm、pHは2～10、含水率は0.1～10質量％、タップ密度は0.1～1 g/ml 、が好ましい。磁性層に用いられるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製、#80、#60、#

55、#50、#35、三菱化学製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。特に、非磁性層に含有されるカーボンブラックの場合と同様に、末端にアミノ基を有する化合物、特に前記一般式(1)で表される化合物で処理され、平均粒子径が5~100nmのカーボンブラックが好ましい。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は、磁性体に対する量の0.1~30質量%で通常、用いることができる。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、下層非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粉体サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば(「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0036】(研磨剤)磁性層に使用できる研磨剤としては、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、微粒子ダイヤモンド、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒径は0.01~1 μ mが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒径の異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~1.5g/ml、含水率は0.1~5質量%、pHは2~11、比表面積は1~40m²/gが好ましい。研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-15、AKP-20、AKP-3

0、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-50、HIT-60A、HIT-50G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業社製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて下地層に添加することもできる。下地層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、下地層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0037】〔非磁性層(下地層)〕次に非磁性層である下地層に関する詳細な内容について説明する。下地層は、少なくともカーボンブラックと結合剤を含む構成で実質的に非磁性であれば、特に制限されるべきものではなく、カーボンブラック以外の非磁性粉末が併用されることが好ましい。尚、本明細書において、非磁性粉末と言及する場合は、カーボンブラックは含まないものとする。下地層は、実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るものである。下地層が実質的に非磁性であるとは、上層の電磁変換特性を実質的に低下させない範囲で下地層が磁性を有することを許容するということである。

【0038】磁気記録媒体の下地層に用いられる非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、含水金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ゲータイト、窒化珪素、二酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、などが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、 α -酸化鉄、ゲータイト、硫酸バリウムであり、さらに好ましいのは二酸化チタン、 α -酸化鉄、ゲータイトである。 α -酸化鉄は、粒径がそろった磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水、アニール処理し空孔を少なくし、必要により表面処理をしたものが好ましい。通常、二酸化チタンは光触媒性を持っているので、光があたるとラジカルが発生しバインダー、潤滑剤と反応する懸念がある。このため、本発明に使用する二酸化チタンは、Al、Fe等を1~10質量%固溶させ光触媒特性を低下させることが好ましい。さらに表面をAl及び/又はSi化合物で処理し、触媒作用を低下させることが好ましい。

【0039】これら非磁性粉末の平均粉体サイズは5~

1000nmが好ましいが、必要に応じて平均粉体サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせた、単独の非磁性粉末でも粉体サイズ分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径が10~150nmの範囲のものが好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が10~300nmのものが好ましく、10~200nmがさらに好ましい。

【0040】タップ密度は通常、0.3~1.5g/ml、好ましくは0.4~1.3g/mlである。非磁性粉末の含水率は通常、0.2~5質量%、好ましくは0.3~3質量%、さらに好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性粉末のpHは通常、3~12であるが、pHは5.5~11の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は通常、1~100m²/g、好ましくは5~80m²/g、さらに好ましくは10~80m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは40~1000Åが好ましく、40~800Åがさらに好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は通常、5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、さらに好ましくは20~60ml/100gである。比重は通常、1.5~7、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は通常、1~20μmol/m²、好ましくは2~15μmol/m²、さらに好ましくは3~8μmol/m²である。ステアリン酸吸着量が多い非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y化合物で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgOおよびこれらの含水酸化物であるが、さらに好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂およびこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを被覆処理した後にその表層をシリカを被覆処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0041】下地層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-82、戸田工業製α-酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、ST

T-30D、STT-30、STT-65C、α-酸化鉄α-40、テイカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO₂P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0042】下地層には、前記したようなカーボンブラックが含有される。カーボンブラックの含有量は、非磁性粉末100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは5~30質量部の範囲である。また、非磁性粉末とカーボンブラックとの質量割合（非磁性粉末/カーボンブラック）は、95/5~60/40であることが好ましく、より好ましくは90/10~70/30である。

【0043】また、下地層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0044】下地層の結合剤樹脂（種類と量）、潤滑剤・分散剤・添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0045】〔結合剤〕本発明の磁気記録媒体の磁性層、非磁性層等に使用される結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算値）が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート

の混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できる。

【0046】ポリウレタン樹脂の構造は、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_1$ 、 $-O-P=O(OM)_1$ 、（ここで、Mは水素原子またはアルカリ金属を示す）、 OH 、 NR_1 、 N^+R_1 （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 SH 、 CN 等から選ばれる少なくとも1つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-4}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-4}$ モル/gである。

【0047】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイド製VAGH、VYH H、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKH H、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡製パイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学製、MX5004、三洋化成製サンプレンSP-150、旭化成製サラF310、F210などが挙げられる。

【0048】本発明の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は、非磁性粉末または磁性体に対し、通常、5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20質量%、ポリイソシアネートは2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば微量

の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が通常、 $-50 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ C$ 、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.05～10Kg/mm²（0.49～98MPa）、降伏点は0.05～10Kg/mm²（0.49～98MPa）が好ましい。

【0049】本発明の磁気記録媒体は、少なくとも二層からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剤量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0050】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン製、コロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMR、ミリオネットMTL、武田薬品製、タケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202、住友バイエル製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも

【0051】〔添加剤〕本発明の磁性層、非磁性層等に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェ

ニルホスホン酸、 α ナフチル燐酸、フェニル燐酸、ジフェニル燐酸、 p -エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、およびこれらの金属塩（Li、Na、K、Cu等）、または炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪酸アミン等が使用できる。

【0052】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリスレート、オクチルミリスレート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%

純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0053】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は、個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1~50質量%、好ましくは2~25質量%の範囲で選択される。

【0054】また、本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダールした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453号公報に記載の溶剤を用いることができる。

【0055】〔層構成〕本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、支持体が好ましくは2.5~8 μ mであり、体積密度を大きくするためさらに好ましくは2.5~7.5 μ m、特に好ましくは2.5~7 μ mである。支持体と非磁性層また磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。下塗り層厚みは0.01~0.5 μ m、好ましくは0.02~0.5 μ mである。これらの下塗り層は公知のものが使用できる。本発明の媒体の磁性層の厚みは、用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、好ましくは0.01 μ m~0.5 μ mであり、さらに好ましくは0.05 μ m~0.30 μ mである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。下地層である非磁性層の厚みは、好ましくは0.3~2.5 μ m、さらに好ましくは0.5~2.0 μ mである。

【0056】〔バック層〕以下に、バック層について詳述する。バック層は基本的に帯電防止やカール補正などの効果を有する。バック層は、改質炭素質粉粒体を含むことができる。また、バック層は微粒子で電気伝導

性がすぐれたカーボンブラックをフィラーとして含有し、平均粒子径の異なる二種類のカーボンブラックを含有させたり、必要により無機質粉末を含有してもよい。例えば、モース硬度 5~9 の無機質粉末を含有させることができる。

【0057】(バック層のカーボンブラック) バック層に一般的に含有されるカーボンブラックは、平均粒子径が 10~20 nm の微粒子状カーボンブラックと平均粒子径が 50~300 nm、好ましくは 230~300 nm の粗粒子状カーボンブラックである。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バック層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録の装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多い。そのため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また、微粒子状カーボンブラックは、一般に潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、50~300 nm、好ましくは 230~300 nm の粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラックは、過酷な走行系では、テープ摺動により、バック層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。

【0058】本発明で用いることができる微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。カッコ内は、平均粒子径を示す。RAVEN2000B (18 nm)、RAVEN1500B (17 nm) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP800 (17 nm) (キャボット社製)、PRINTEX90 (14 nm)、PRINTEX95 (15 nm)、PRINTEX85 (16 nm)、PRINTEX75 (17 nm) (以上、デグサ社製)、#3950 (16 nm) (三菱化学(株)製)。また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (270 nm) (カーンカルブ社製)、RAVENMTP (275 nm) (コロンビアカーボン社製) を挙げることができる。50~200 nm のカーボンブラックは、ゴム用カーボンブラックや、カラー用カーボンブラックより選択することができる。

【0059】(バック層の無機質粉末) バック層に添加することができる無機質粉末としては、好ましくは平均粉体サイズが 20~250 nm、さらに好ましくは 20~150 μ m でモース硬度が 5~9 の無機質粉末が挙げられる。無機質粉末としては、前述した下地層に使用される非磁性粉末や研磨剤などと同様のものが使用されるが、中でも α -酸化鉄、 α -アルミナ等が好ましい。

【0060】カーボンブラックを除いた無機質粉末のバック層への添加量は、後述する結合剤 100 質量部に対

して、好ましくは 3~40 質量部の範囲であり、さらに好ましくは 5~30 質量部の範囲である。

【0061】(バック層の結合剤) バック層で使用できる結合剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を挙げることができる。熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-スチレン共重合体、メタアクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタアクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリブチレン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、繊維系樹脂(セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロースなど)、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテル-アクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種ゴム系樹脂を挙げることができる。

【0062】また熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートを挙げることができる。

【0063】(バック層の任意成分) 本発明に係るバック層は、上記各成分が後述する結合剤中に分散されてなるものであるが、他の任意の成分として、分散剤、潤滑剤を添加することが好ましい。分散剤としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数 12~18 個の脂肪酸(RCOOH 、R は炭素数 1~17 個のアルキル基、又はアルケニル基)、前記脂肪酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属石けん、前記の脂肪酸エステルのフッ素を含有した化合物、前記脂肪酸のアミド、ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数 1~5 個、オレフィン、エチレン、プロピレンなど)、硫酸エステル、及び銅フタロシアニン等を使用することができる。これらは、単独でも組み合わせて使用しても良い。上記の中では、オレイン酸銅、銅フタロシアニン、及び硫酸バリウムが好ましい。分散剤は、結合剤樹脂 100 質量部に対して、通常 0.5~20 質量部の範囲で添加される。

【0064】潤滑剤としては、従来から磁気テープに通

常使用されている潤滑剤から適宜選択して使用できるが、本発明では特に炭素数 18 以上の脂肪酸、あるいは脂肪酸エステルが走行性の向上の点から好ましい。潤滑剤は、結合剤樹脂 100 質量部に対して通常 1~5 質量部の範囲で添加される。

【0065】（バック層の形成、物性等）バック層は、通常の方法に従って支持体の磁性層が設けられている側とは反対側に設けられる。即ち、前記の各成分を適量有機溶媒に溶解、分散させた塗布液を調製し、これを常法の塗布方法に従い、塗布、乾燥することにより、支持体上にバック層を設けることができる。バック層は、その表面粗さ R_a が、3D-MIRAU 法による中心面平均表面粗さで好ましくは 1~15 nm、さらに好ましくは 1~10 nm の範囲にある。この表面粗さは、テープが巻かれた状態でバック層の表面が磁性層の表面に転写され、再生出力に影響を与えたり、ガイドポールに対する摩擦係数に影響を与えるため、上記の範囲に調整することが好ましい。なお、この表面粗さ R_a の調整は、通常バック層を塗布形成後、カレンダーによる表面処理工程において、用いるカレンダーロールの材質、その表面性、圧力等の調整により行われる。本発明において、バック層は、その厚みが 0.2~0.8 μm 、さらに好ましくは 0.2~0.7 μm の範囲である。

【0066】〔支持体〕本発明の磁気記録媒体に用いられる支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ガラス転移温度が 100℃以上の支持体が好ましく、ポリエチレンナフタレート、アラミドなどの高強度支持体を用いることが特に好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平 3-224127 号に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを行ってもよい。

【0067】支持体としては、WYKO 社製 TOPO-3D の MIRAU 法で測定した中心面平均表面粗さ ($S R_a$) は、通常 5.0 nm 以下、好ましくは 3.0 nm 以下、さらに好ましくは 2.0 nm 以下のものを使用することが好ましい。これらの支持体は、単に中心面平均表面粗さが小さいだけでなく、0.5 μm 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの例としては、Ca、Si、Ti などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機粉末があげられる。支持体の最大高さ $S R_{\text{max}}$ は 1 μm 以下、十点平均粗さ $S R_z$ は 0.5 μm 以下、中心面山高さは $S R_p$ は 0.5 μm

m 以下、中心面谷深さ $S R_v$ は 0.5 μm 以下、中心面面積率 $S S_r$ は 10% 以上、90% 以下、平均波長 $S \lambda_a$ は 5 μm 以上、300 μm 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものがあり、0.01 μm から 1 μm の大きさのもの各々を 0.1 mm² あたり 0 個から 2000 個の範囲でコントロールすることができる。

【0068】支持体の F-5 値は、好ましくは 5~50 Kg/mm² (49~490 MPa) であり、また支持体の 100℃、30 分での熱収縮率は好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1.5% 以下、80℃、30 分での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下である。破断強度は 5~100 Kg/mm² (49~980 MPa)、弾性率は 100~2000 Kg/mm² (980~19600 MPa)、が好ましい。温度膨張係数は 10^{-4} ~ 10^{-5} /℃ であり、好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-6} /℃ である。温度膨張係数は 10^{-4} /RH% 以下であり、好ましくは 10^{-5} /RH% 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し 10% 以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0069】〔磁気記録媒体の製法〕本発明の磁気記録媒体は、各層の塗料を調製し、それらを支持体上に塗布、乾燥、必要に応じて加熱・硬化処理やカレンダー処理することにより製造される。磁気記録媒体の各層に相当する塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ 2 段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を 2 つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するために、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の 30 質量% 以上が好ましい）および磁性体 100 部に対し 15~500 部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平 1-106338 号公報、特開平 1-79274 号公報に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適

化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。分散速度がことなる磁性体、研磨剤、カーボンブラック等をあらかじめ別々に分散し、混合し必要によりさらに微分散して塗布液とすることができる。

【0070】なお、非磁性層を形成するための塗料の調製において、カーボンブラックの分散処理工程は前記した分散剤の存在下で行われる。この分散処理工程は、公知の溶媒の存在下で行い、その際非磁性層に含有される他の成分を加えて行ってもよい。また、非磁性層に含有される非磁性粉末としての金属酸化物は、カーボンブラックとは別に分散処理を行い、その後混合して塗布液を調製することが好ましい。

【0071】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下地層を塗布し、下地層がウェット状態のうちに特公平1-46186号公報や特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下地層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下地層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号公報に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を形成するには、下地層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0072】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理する。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200Kg/cm(196kN/m)以上、さらに好ましくは300kg/cm(294kN/m)以上である。

【0073】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃~40℃、湿度0%~95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面電

気抵抗は好ましくは磁性面が $10^1 \sim 10^{11} \Omega / sq$ 、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは $100 \sim 2000 \text{ Kg/mm}^2$ (980~1960MPa)、破断強度は好ましくは $10 \sim 70 \text{ Kg/mm}^2$ (98~686MPa)、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは $100 \sim 1500 \text{ Kg/mm}^2$ (980~14700MPa)、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^1 \sim 8 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層に含まれる残留溶媒は好ましくは 100 mg/m^2 以下、さらに好ましくは 10 mg/m^2 以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。

【0074】磁性層を3D-MIRAU法で測定した中心面平均表面粗さRaは、好ましくは1.0~3.0nm、さらに好ましくは1.0~2.5nmである。磁性層の最大高さRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さRzは0.3μm以下、中心面山高さRpは0.3μm以下、中心面谷深さRvは0.3μm以下、中心面面積率Srは20~80%以下、平均波長λaは5~300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01μm~1μmの大きさのものを0~2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粒子の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0075】本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されて解釈されることはない。実施例、比較例で用いたカーボンブラックの

種類及び特性を表1に示す。

【表1】

【0077】

表 1

C.B. No.	カーボンブラック銘柄	メーカー	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	DBP吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	pH	揮発分
A	RAVEN 5000 URTLA III	COLUMBIAN Chem.	8	583	95	2.9	10.5
B	RAVEN 5000 URTLA III	COLUMBIAN Chem.	8	583	95	2.9	10.5
C	RAVEN 5000 URTLA II	COLUMBIAN Chem.	8	583	95	2.5	10.5
D	RAVEN 5750	COLUMBIAN Chem.	12	639	95	2.5	9.5
E	RAVEN 7000	COLUMBIAN Chem.	11	586	95	2.5	8.5
F	RAVEN 2500 URTLA	COLUMBIAN Chem.	13	270	65	5.7	1.2
X	#950	三菱化学	16	250	76	7.0	5.5以下
Y	CONDUVCTEX SC URTLA	COLUMBIAN Chem.	20	195	115	7.8	5.0以下

【0078】

実施例 1

<磁性層用塗料組成>

- ・強磁性金属微粉末 100部
($\text{Co}/\text{Fe}=30$ 原子%、 $\text{Al}/\text{Fe}=8$ 原子%、 $\text{Y}/\text{Fe}=6$ 原子%、
 $H_c: 1.87 \times 10^5 \text{ A/m}$ (2350 Oe)、比表面積: $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
 $\sigma_s: 140 \text{ A} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ 、結晶子サイズ: 140 \AA 、
平均長軸長: $0.068 \mu\text{m}$ 、平均針状比: 6、表面酸化膜厚: 25 \AA)
- ・塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製) 12部
- ・ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 4部
- ・ α アルミナ (平均粒子径: $0.15 \mu\text{m}$) 5部
- ・カーボンブラック (平均粒子径: 40 nm) 5部
- ・フェニルホスホン酸 3部
- ・ブチルステアレート 5部
- ・ステアリン酸 6部
- ・メチルエチルケトン 180部
- ・シクロヘキサノン 180部

【0079】

<非磁性層用塗料組成>

- ・非磁性粉末 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 80部
平均長軸長: $0.12 \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積: $50 \text{ m}^2/\text{g}$
pH: 9、表面層のアルミ化合物 (Al_2O_3 として1質量%)
- ・ α -アルミナ (平均粒子径: $0.15 \mu\text{m}$) 7部
- ・カーボンブラック (表1のA) 20部
- ・塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン製) 12部
- ・ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 5部
- ・フェニルホスホン酸 2部
- ・分散剤 (表2参照) 2部
- ・ブチルステアレート 6部
- ・ステアリン酸 5部
- ・メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (7/3混合溶剤) 250部

【0080】

<バック層形成用塗布液組成(1)>

- ・微粒子状カーボンブラック粉末 100部
(キャボット社製、BP-800、平均粒子径: 17 nm)
- ・粗粒子状カーボンブラック粉末 10部
(カーンカルプ社製、サーマルブラック、平均粒子径: 270 nm)

29

- ・ α -アルミナ
(住友化学工業(株)製、HIT60A、平均粒子径: $0.17\mu\text{m}$ 、
モース硬度: 9)
- ・ニトロセルロース
- ・ポリウレタン樹脂
- ・ポリイソシアネート
- ・ポリエステル樹脂
- ・分散剤: オレイン酸銅
銅フタロシアニン誘導体
硫酸バリウム
- ・メチルエチルケトン
- ・トルエン

【0081】上記の磁性層用塗料について、粉体、ポリ塩化ビニル、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを14部を加え、さらにシクロヘキサノン30部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層形成用の塗布液を調製した。

【0082】非磁性層用塗料について、非磁性粉末及び α -アルミナの全て、ポリ塩化ビニル8部、フェニルホスホン酸2部と、メチルエチルケトン70部、シクロヘキサノン30部をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂3部とメチルエチルケトン21部、シクロヘキサノン9部を加えてサンドグラインダーで分散し非磁性層用分散液(a)とした。非磁性層用塗料について、カーボンブラックの全て、ポリ塩化ビニル残部、分散剤(表2)の全てとメチルエチルケトン70部、シクロヘキサノン30部をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂残部とメチルエチルケトン14部、シクロヘキサノン6部を加えてサンドグラインダーで分散処理し非磁性層用分散液(b)とした。得られた分散液(a)と分散液(b)を処方量に併せてディスペーで混合後、サンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネート15部、さらにシクロヘキサノン30部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用の塗布液を調製した。

【0083】<磁気テープの作製>得られた非磁性層形成用塗布液を、乾燥後の下層の厚さが $1.7\mu\text{m}$ になるようにさらにその直後にその上に磁性塗料1の塗布液を磁性層の厚さが $0.20\mu\text{m}$ となるように、厚さ $5.5\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが2nmのアラミドベース上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに $4.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ (6000 Oe)の磁力を持つコバルト磁石と $4.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ (6000 Oe)の磁力を持つソレノイドにより配向、乾燥させた。その後、バック層形成用塗布液(1)を厚み $0.4\mu\text{m}$ となるように塗布した。金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度 95°C にて分速 150m/mi

30

15部

120部

15部

40部

5部

5部

5部

5部

2200部

800部

n. で処理を行い、熱処理を施した。次いで、得られた塗布物を 3.8mm 幅にスリットし、磁性層を表面研磨処理を施した後、DDSカートリッジに組み込んでサンプル(磁気テープ)とした。得られた磁性層の磁気特性、磁性層とバック層のRa、さらに 4.7MHz 再生出力、C/N、 23°C 、 $60\% \text{ RH}$ での摩擦係数を下記方法で測定した。

20 【0084】(1) 磁気特性(Hc、SQ、Bm)

振動試料型磁力計(東英工業社製)を用い、 $H_m: 8 \times 10^5 \text{ A/m}$ (10 kOe)で測定した。Bmとは磁束密度で磁気記録媒体の単位体積当たりの磁気モーメントである。SQは、角型比を指す。

(2) 中心面平均表面粗さ(Ra): 3D-MIRAUでの表面粗さ(Ra)

WYKO社製TOPO3Dを用いて、MIRAU法で約 $250 \times 250\mu\text{m}$ の面積のRa値を測定した。測定波長約 650nm にて球面補正、円筒補正を加えている。

30 本方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

(3) 4.7MHz 再生出力

DDSドライブにて 4.7MHz の単一周波数信号を最適記録電流にて記録し、その再生出力を測定した。出力値は、比較例1の再生出力を 0dB として相対値で示した。

【0085】(4) 4.7MHz C/N

DDSドライブにて 4.7MHz の単一周波数信号を最適記録電流にて記録し、その再生出力と 4.7MHz から $\pm 1\text{MHz}$ 離れたノイズレベルを平均し算出した。比較例1のC/Nを 0dB として相対値で示した。

(5) 23°C $60\% \text{ RH}$ 環境下での磁性層面の1パス目の摩擦係数(μ 値)、及び100パス目の摩擦係数(μ (N)値)

DDSドライブで使用されている磁性層面タッチのガイドポールに対して、磁気テープの磁性層面を接触させて荷重 20g (T1)をかけ、 14mm/秒 の速度になるように張力(T2)をかけ引っ張り、T2/T1よりガイドポールに対する磁性層面の摩擦係数 μ (N)を求めた。測定は繰り返し100パスまで行い、1パス目の摩擦係数 μ_1 と100パス目の摩擦係数 μ_{100} を求め

50

た。

(6) 23℃60%RH環境下での磁性層面の表面電気抵抗

磁性層面の表面電気抵抗を計測した。実施例の表面電気抵抗測定値－比較例1の表面電気抵抗測定値 ($2 \times 10^9 \Omega / sq$) を求めた。実施例測定値－比較例の測定値が、 $+0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ 以上の場合を×、 $-0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ より大きく $+0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ 未満の場合を△、 $-0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ より大きく $-0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ 以下の場合を○、 $-0.5 \times 10^9 \Omega / sq$ 以下の場合を◎、と評価した。

【0086】実施例2～6

非磁性層のカーボンブラックと分散剤を表2に示す種類

表2

	C.B. No.	カーボンブラック銘柄	分散剤 アミノ化合物の種類 (化学名称)
実施例1	A	RAVEN 5000 URTLA III	N,N-ジブチルアミノプロピルアミン
実施例2	B	RAVEN 5000 URTLA III	N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
実施例3	C	RAVEN 5000 URTLA II	N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
実施例4	D	RAVEN 5750	N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
実施例5	E	RAVEN 7000	N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
実施例6	F	RAVEN 2500 URTLA	N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
実施例7	X	#950	N,N-ジイソブチルアミノプロピルアミン
比較例1	X	#950	—
比較例2	Y	CONDUVCTEX SC URTLA	—

に変更した以外は実施例1と同様にして磁気記録媒体を作成した。

【0087】比較例1

実施例1の非磁性層のカーボンブラックの代わりに、三菱化学社製 #950を用い、分散剤を添加しなかった以外は実施例1と同様に磁気記録媒体を作成した。

【0088】比較例2

比較例1の非磁性層のカーボンブラックの代わりに、COLUMBIAN Chem.社製 CONDUVCTEX SC URTLAを用いた以外は比較例1と同様にして磁気記録媒体を作成した。

【0089】以上の内容、結果を表2及び3に示した。

【0090】

【表2】

【0091】

【表3】

表3

	磁気特性(磁性層)				表面粗さ(Ra)	摩擦係数		表面電気抵抗	出力	C/N
	He	SQ	Bm	厚み	(nm)	1パス	100パス	(Ω/sq)	(dB)	(dB)
	Oe(kA/m)		(mT)	(μm)						
実施例1	2382 (189.6)	0.86	464.0	0.2	2.0	0.25	0.25	○	0.4	0.8
実施例2	2379 (189.3)	0.86	465.0	0.2	2.0	0.25	0.25	○	0.5	0.9
実施例3	2377 (189.2)	0.86	467.0	0.2	2.0	0.25	0.25	○	0.4	0.9
実施例4	2376 (189.1)	0.86	465.0	0.2	2.2	0.24	0.25	○	0.4	0.7
実施例5	2378 (189.2)	0.86	465.8	0.2	2.1	0.24	0.25	○	0.4	0.8
実施例6	2380 (189.4)	0.86	463.5	0.2	2.2	0.24	0.25	○	0.3	0.6
実施例7	2377 (189.2)	0.86	465.0	0.2	2.3	0.24	0.24	○	0.3	0.5
比較例1	2376 (189.1)	0.86	466.0	0.2	2.6	0.24	0.25	Δ(2×10 ⁹)	0.0	0.0
比較例2	2378 (189.2)	0.86	465.0	0.2	2.8	0.23	0.24	Δ~○	-0.3	-0.5

【0092】上記表2及び3から、実施例は比較例に対して、磁性層の表面粗さ(Ra)が小さく、平滑で、出力、C/Nに優れている。また初期の走行摩擦係数の値も同等であり、かつ繰り返し走行での摩擦係数の変化が安定して小さい値であり、導電性が向上している。

【0093】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、短波長出力を

向上させるために磁性層の表面粗さを1.0～3.0nmと小さくし、全体の厚み、バック層の厚みも比較的薄く形成した場合であっても、電磁変換特性や走行耐久性に優れ、データの記録及び読み出しに対する信頼性が高く、しかも湿熱保存特性に優れており、特にデジタルデータ記録用として有利に用いることができる磁気テープとして好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CA021 CC021 CD021 CD081
CE021 CE051 CE071 CF03
CG031 CG071 CG141 CG161
DA011 DA061 DA141 DA161
DB001 DD001 DG001 DL001
HA026 HA066 HA166 KA08
KA14 MA13 MA14 NA17 NA22
PB11 PC08
5D006 CA04 FA03 FA04